(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 870 447 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.01.2019 Patentblatt 2019/04

(51) Int Cl.:
C11D 17/06 *(2006.01)* ***C11D 1/72*** *(2006.01)*
C11D 1/722 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **07011734.6**

(22) Anmeldetag: **15.06.2007**

(54) **Feste Tenside in granularer Form**

Solid tensides in granular form

Tensioactifs solides sous form granulaire

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: **24.06.2006 DE 102006029007**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.12.2007 Patentblatt 2007/52

(73) Patentinhaber: **Cognis IP Management GmbH**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **Both, Sabine**
  41470 Neuss (DE)
- **Böhme, Corinna**
  41539 Dormagen (DE)
- **Eskuchen, Rainer**
  40764 Langenfeld (DE)
- **Raths, Hans-Christian**
  40789 Monheim (DE)
- **Fleet-Brandt, Susan**
  52062 Aachen (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 279 725
EP-A1- 0 816 485
WO-A-01/48131
DE-A1- 4 127 323
DE-A1- 10 015 289
DE-A1- 10 123 622
DE-A1- 19 526 483
US-A- 5 668 100

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 870 447 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft feste granulare Zusammensetzungen, die Tenside enthalten und durch eine spezifische Korngrößenverteilung charakterisiert werden und die Verwendung derartiger Zusammensetzungen in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Tensidische Komponenten zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln werden üblicherweise in Form eines festen Blocks, als geschmolzene Paste oder Flüssigkeit oder als Pulverware angeboten. Die in fester Blockform angebotenen tensidischen Rohstoffe müssen vor einer Weiterverarbeitung in der Regel aufgeschmolzen werden, was einen zusätzlichen Arbeitsgang und einen erhöhten Energieeintrag notwendig macht. Pulverware hatte den Nachteil, dass vermehrt Staub gebildet werden kann und die Wirkung des Tensids beispielsweise durch zu schnelles Auflösen im Wasser verloren geht. Wird die tensidische Ware als vorgeschmolzene Flüssigkeit angeboten, muss diese aufwendig abgepumpt, geheizt und in der Regel schnell weiterverarbeitet werden. Auch aus dieser Art und Weise ergeben sich Kosten für den Hersteller. Es besteht daher ein grundsätzlicher Bedarf tensidische Rohstoffe in nicht staubender, leicht schüttfähiger fester Angebotsform zu erhalten. Hierzu sind granulare Angebotsformen geeignet. Solche Granulate sind zwar im Prinzip bekannt, es zeigt sich aber in der Praxis, dass derartige Granulate häufig bei der Weiterverarbeitung zu nachteiligen anwendungstechnischen Eigenschaften, z.B. Probleme bei der Löslichkeit der Wasch- oder Reinigungsmittel oder eine Verringerung der Klarspülleistung bei Reinigungsmitteln führen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, tensidische Rohstoffe in eine granulare Angebotsform zu überführen, die leicht zu lagern, transportieren und weiter zu verarbeiten ist, ohne dass es zu Nachteilen bei der späteren Einarbeitung und Weiterverarbeitung zu Wasch- und Reinigungsmitteln kommt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Granulate, die eine bestimmte ausgewählte Korngrößenverteilung aufweisen, die oben gestellte Aufgabe lösen.

[0002] Aus dem Stand der Technik sind Tenside in granularen Angebotsformen mit ausgewählter Korngrößenverteilung bekannt. Hierbei sei exemplarisch verwiesen auf die EP 0 249 163 A2, die körniges, agglomeriertes Natrium-Metasilikat enthaltende Reinigungsmittel zum Gegenstand hat. Bevorzugte Reinigungsmittel im Sinne der technischen Lehre dieses Dokuments zeichnen sich dadurch aus, dass der Kornanteil < 0,4 mm ist und die mittleren Teilchendurchmesser (bestimmt nach DIN 66145) im Bereich von 0,9 bis 1,3 mm liegen, wobei die Steigung der RRSB-Gerade N = 2 bis 2,5 beträgt.

Dieses Dokument offenbart aber nicht rein tensidische granulare Rohstoffe sondern vielmehr fertig agglomerierte Verbindungen, die weiterhin ausschließlich Natrium-Metasilikat und Gerüststoffe, aber keine Tenside enthalten. Weitere tensidhaltige Granulate sind aus EP 1279725 A2, EP 816485 A1, DE 10015289 A1 und DE 4127323 A1 bekannt Erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher feste granulare Zusammensetzungen, bestehend aus nichtionischen Tensiden, die ausgewählt sind aus mindestens einem Mitglied der Gruppe a) bis d), wobei gilt:

a) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$R^1O[CH_2CH_2O]xCH_2CH(OM)R^2 \qquad (I)$$

in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für einen Rest R^2-$CH(OH)CH_2$ steht, wobei R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x für eine Zahl von 40 bis 80 steht, und M für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;

b) Verbindungen der Formel (II)

$$\mathbf{R^3O[CH_2CH_2O]_y[CH_2CHCH_3O],CH_2CH(OH)R^4 \qquad (II)|}$$

in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5, mit der Maßgabe, dass wenn $R^3 = R^1$ und gleichzeitig $R^4 = R^2$ ist, dass dann z mindestens 1 sein muss;

c) ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (III)

$$R^5\text{-}(OC_2H_4)_z\text{-}OH$$

in der R^5 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 20 steht; und die dadurch gekennzeichnet sind, dass die granulare Zusammensetzung nach Sieba-

nalyse mit einem Sieb gemäß DIN ISO 3310-1 eine Korngrößeverteilung aufweisen, wobei die Korngrößeverteilung die graphisch mittels RRSB-Diagramms nach DIN 66145 ermittelt wird, die folgenden Kenngrößen erfüllen muss:

d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm;
$d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm und
n liegt im Bereich von 1 bis 10.

[0003] Bekanntlich stellt die so genannte Siebanalyse ein probates Mittel zur Charakterisierung von Granulaten dar. Zur Charakterisierung von Partikelsystemen und insbesondere deren Größenverteilung ist der Fachwelt eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Die Partikelgrößenverteilung realer Stoffsysteme wird in der Regel messtechnisch ermittelt. Danach liegen zunächst gemessene Wertepaare vor, die bei modernen Messgeräten in digitaler Form abgespeichert sind. Die Auftragung der Wertepaare in Form eines Diagramms ergeben die Verteilungsdichte - bzw. Verteilungssummenfunktion. Die Zahl der Wertepaare wird durch das Messverfahren oder durch Vorgaben festgelegt und kann bei einigen Messverfahren bis zu einigen 100 betragen. Meist bietet es sich an, die Ergebnisse in digitaler Form direkt weiter zu verarbeiten. Häufig ist man jedoch auch bestrebt, die Partikelgrößenverteilung durch eine geeignete Verteilungsfunktion zu erfassen, welche gleichzeitig eine Ausgleichsfunktion für die Messwerte darstellen soll. Eine häufig angewandte empirische Verteilungsfunktion ist die so genannte RRSB-Funktion.

[0004] Die Bestimmung, ob ein Partikelkollektiv eine RRSB-Verteilung aufweist oder nicht erfolgt gemäß der Methodik der DIN 66145. Wesentliche Kenngrößen, die zur Beschreibung einer Korngrößenverteilung gemäß RRSB dienen, sind der mittlere Durchmesser d_m, die charakteristische Korngröße $d_{63,3}$ sowie der so genannte Gleichmäßigkeitskoeffizient $_n$. Aufgrund der Untersuchung der Anmelderin stellte sich heraus, dass partikuläre Tensidsysteme, die einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm aufweisen sowie eine charakteristische Korngröße im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm und gleichzeitig einen Gleichmäßigkeitskoeffizient im Bereich von 1 bis 10 aufweisen, vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

[0005] Besonders bevorzugt sind dabei solche granularen Zusammensetzungen, bei denen d_m im Bereich von 0,5 bis 1,2 mm, $d_{63,3}$ im Bereich von 0,5 bis 1 mm und n im Bereich von 1 bis 5 liegt.

[0006] Als Granulate werden üblicherweise Anhäufungen von Granulatkörnchen bezeichnet. Ein Granulatkorn (Granalie) ist ein asymmetrisches Aggregat aus Pulverpartikeln (ganzen Kristallen oder Kristallbruchstücken). Es weist - im Gegensatz zum Pellet, aber ähnlich wie ein Agglomerat - keine harmonisch geometrische Form auf; die Form einer Kugel, eines Stäbchens, eines Zylinders usw. ist nur ungefähr und andeutungsweise erhalten. Die Oberfläche ist in der Regel uneben und zackig, die Masse in vielen Fällen mehr oder weniger porös. Unter Granulieren versteht man das Überführen von Pulverteilchen in Granulatkörner. Technische Ausführungen machen häufig von Wirbelschichtverfahren - man spricht heute oft von Prills - Gebrauch.

[0007] Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen bzw. daraus bestehende Tensiden sind zunächst alle dem Fachmann bekannten Tenside, die in fester Form bei Raumtemperatur (21°C) vorliegen, geeignet.

[0008] Die erfindungsgemäßen Granulate bestehen aus nichtionischen Tensiden. Dabei enthalten solche erfindungsgemäßen Granulate das Tensid in seiner technisch bedingten Qualität, so dass ggf. noch Verunreinigungen oder Reste an Ausgangsverbindung in den technischen Qualitäten enthalten sein können.

[0009] Die nichtionischen Tenside können in erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein, berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

[0010] Bevorzugte Substanzen für die erfindungsgemäßen Granulate sind nichtionische Tenside, ausgewählt aus den Klassen a) bis d):

Die Substanzen der Klasse a) sind ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OM)R^2 \qquad (I)$$

in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für einen Rest R^2-$CH(OH)CH_2$ steht, wobei R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x für eine Zahl von 40 bis 80 steht, und M für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Dabei handelt es sich um so genannte Hydroxymischether bzw. deren Derivate. Hydroxymischether (HME) folgen der breiten allgemeinen Formel R'$O[AO]_xCH_2CH(OM)$R", in der R' für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R" für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen x für 10 bis 80 steht und AO einen Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Rest symbolisiert und M für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- bzw. Alkenylrest stehen kann.

[0011] Solche Hydroxymischether sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der deutschen Anmeldung DE 19738866 beschrieben. Sie werden beispielsweise hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen (R"$CHOCH_2$), wobei R" für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 2 bis 22, insbesondere 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, mit alkoxy-

lierten Alkoholen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxylaten von einwertigen Alkoholen der Formel R'-OH mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei R' für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, steht. Beispiele für geeignete geradkettige Alkohole sind Butanol-1, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Palmitylakohol, Heptadecanol-1, Stearylalkohol, Nonadecanol-1, Arachidylalkohol, Heneicosanol-1, Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen. Beispiele für verzweigte Alkohole sind so genannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozeß hergestellt werden und so genannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol. Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxylate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole mit Ethylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden.

Daneben sind auch andere Hydroxymischether bekannt, nämlich solche die mehr als eine freie Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen. Solche Verbindungen können beispielsweise hergestellt werden, indem man Diole, vorzugsweise Alkylenglykole und deren Derivate, vorzugsweise Polyethylenglykole, jeweils mit zwei Mol eines Alkylepoxids (R-$CHOCH_2$) pro Mol des Diols zur Reaktion bringt.

[0012] Die ebenfalls geeigneten Substanzen der Klasse b) sind ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen der Formel (II)

$$R^3O[CH_2CH_2O]_y[CH_2CHCH_3O]_zCH_2CH(OH)R^4 \qquad (II)$$

in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5, mit der Maßgabe, dass wenn $R^3 = R^1$ und gleichzeitig $R^4 = R^2$ ist, dass dann z mindestens 1 sein muss und.

[0013] Bei diesen Verbindungen handelt es sich ebenfalls um HME, allerdings haben diese eine andere Struktur als die HME der allgemeinen Formel (I). Die Verbindungen des Typs b) folgen der Formel (II)

$$R^3O[CH_2CHCH_3O]_z[CH_2CH_2O]_yCH_2CH(OH)R^4 \qquad (II)$$

in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5 sein muss. Es kann vorteilhaft sein dass, wenn $R^3 = R^1$ und gleichzeitig $R^4 = R^2$ solche Verbindungen der Formel b) ausgewählt werden in denen der Index z mindestens 1 ist. Besonders bevorzugte Verbindungen vom Typ b) sind beispielsweise solche bei denen in der Formel (II) der Index y für einen Zahl von 20 bis 30, vorzugsweise von 20 bis 25 steht.

[0014] Weiterhin bevorzugt sind solche Verbindungen des Typs b) bei denen in der Formel (II) R^3 einen Alkylrest mit 8 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen repräsentiert, R^4 für einen Alkylrest mit 10 bis 12, vorzugsweise mir 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, y eine Zahl von 15 bis 35, vorzugsweise 20 bis 30 bedeutet und z eine Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 1 bedeutet.

[0015] Ebenfalls geeignet sind c) ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (III)

$$R^5\text{-}(OC_2H_4)_z\text{-}OH$$

in der R^5 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 20 steht.

[0016] Bei diesen Verbindungen handelt es sich um an sich bekannte Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel (III) $R^5\text{-}(OC_2H_4)_z\text{-}OH$, in der R^5 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 20 und vorzugsweise von 1 bis 15, und insbesondere von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 20 Mol an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder vorzugsweise Talgfettalkohol. Besonders bevorzugte Fettalkoholethoxylate basieren auf Talgalkohole, der mit 2 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxyliert sind.

[0017] Geeignet sind auch Verbindungen des Typs d), nämlich den Alkyl(oligo)glycoside der allgemeinen Formel $R^8O\text{-}[G]_p$ in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

[0018] Diese Verbindungen sind als Alky(oligo)glycoside ebenfalls bekannt. Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der obigen Formel $R^8O\text{-}[G]_p$ folgen. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^8 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge $C_8\text{-}C_{10}$ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem $C_8\text{-}C_{18}$-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12}-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^8 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

[0019] Besonders bevorzugt sind dabei solche Zusammensetzungen, die nur Tenside der Klasse a) und/oder b) enthalten.

[0020] Es kann vorteilhaft sein, dass die Zusammensetzung neben den oben beschriebenen Tensiden noch weitere Zusatzstoffe, vorzugsweise Polymere enthalten. In der Regel beträgt der Anteil dieser Zusatzstoffe maximal 10 Gew.-% bezogen auf die granularen Zusammensetzungen und vorzugsweise liegt er zwischen 1 und 5 Gew.-%.

[0021] Die granulierten Zubereitungen im Sinne der vorliegenden technischen Lehre werden vorzugsweise als Vorprodukt zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt.

[0022] Die vollständig formulierten Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, neben den granulierten Zubereitungen als weitere Bestandteile vorzugsweise weitere Tenside, vorzugsweise Aniontenside, Seifen, anorganische Buildersubstanzen, wie Phosphate, Zeolithe, kristalline Schichtsilicate, amorphe Silicate, Compounds aus amorphen Silicaten und Carbonaten, organische Cobuilder, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Enzyme, optische Aufheller, soil repellents und Vergrauungsinhibitoren.

[0023] Feste Reinigungsmittel im Sinne der vorliegenden technischen Lehre, d. h. solche, die feste Zubereitungen gemäß der obigen Beschreibung enthalten, enthalten diese Zusammensetzung in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 15 GEw.-%, insbesondere in Mengen von 1,0 bis 5,0 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Besonders bevorzugte Reinigungsmittel im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sind Reiniger für harte Oberflächen und insbesondere Reiniger zum Einsatz in automatischen Geschirrspülverfahren.

[0024] Die erfindungsgemäßen festen Zubereitungen können prinzipiell auf jeder dem Fachmann hierfür bekannte Art und Weise hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Granulierung in der Wirbelschicht und die Extrudierung.

[0025] Unter einer Wirbelschicht- oder SKET-Granulierung ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich in der Wirbelschicht erfolgt. Dabei können die nichtionischen Tenside vorzugsweise in Form wässeriger Pasten gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht werden. Bevorzugt eingesetzte Wirbelschichtanlagen besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die SKET-Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, dass erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 60 und 400, vorzugsweise 60 und 350°C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der SKET-Granulierung als Startmasse ein organisches polymeres Trägermaterial oder ein SKET-Granulat aus einem frü-

heren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus der Tensidpaste, welche neben dem Tensid auch das Polymer enthält, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Tensid-/Polymergemisch umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. Das Ergebnis ist ein Tensid-/Polymerkorn mit einem Tensidgradienten über das Korn, welches besonders gut wasserlöslich ist. Die Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung kann ohne Zusatz von anorganischen Salzen, wie beispielsweise Zeolith und Soda erfolgen.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine erfindungsgemäße feste Zubereitung mittels einer Extrusion hergestellt. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ggf. ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, dass das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere.

[0027] Vorzugsweise wird das Vorgemisch einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunterliegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im Wesentlichen gleichmäßig vorher bestimmbaren Teilchengröße, wobei im Einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepasst sein können. Im Allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, dass die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0028] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch mittels einer Walzenkompaktierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der so genannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150°C, vorzugsweise bei maximal 100°C und insbesondere bei maximal 75 °C.

[0029] Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch mittels einer Pelletierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepresst wird. Auch bei der Pelletierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Druckwalzen oder Pressrollen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C.

[0030] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei man zunächst auf an sich bekannte Weise ein Vorgemisch herstellt, enthaltend Gerüststoffe, Bleichmittel, Komplexierungsmittel und Zusatzstoffe und anschließend zu diesem Vorgemisch eine granulare feste Zusammensetzung gemäß der obigen Beschreibung zufügt.

[0031] Des Weiteren wird die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln beansprucht sowie die Verwendung der Zusammensetzung zur Verbesserung der Klarspülleistung von Reinigungsmitteln für das Reinigen harter Oberflächen, insbesondere für Reinigungsmittel für das automatische Geschirrspülen. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass die Verwendung von granularen Zusammensetzungen im Sinne der obigen technischen Lehre bei der Herstellung von Reinigungsmitteln zu vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften führt. Hierbei ist insbesondere das bessere Filming- und Spottin-Verhalten

solcher Reinigungsmittel zu nennen. Mit diesen beiden Begriffen werden Ablagerungen auf harten Oberflächen nach Inkontaktbringen mit Reinigungsmitteln bezeichnet. Spotting entsteht durch abtrocknende Wassertropfen, wobei hier insbesondere Calcium- und Magnesiumsalze ausfallen und entsprechende störende Ablagerungen bilden. Mit dem Begriff Filming bezeichnet man Schichten, die durch das Abtrocknen dünner Wasserfilme entstehen. In Bezug auf diese beiden wesentlichen Ablagerungen konnte die Anmelderin zeigen, dass der Einsatz ausgewählter Granulate im Sinne der obigen Beschreibung jeweils eine Verbesserung herbeiführt, wenn diese bei der Herstellung von Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Es ergab sich insbesondere eine Verbesserung der Klarspülleistung auf Glasoberflächen. Des weiteren zeigt sich, dass die Verwendung von den granularen Zusammensetzungen bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln und insbesondere von Reinigungsmitteln zu solchen Produkten führt, die gering schäumen und somit keinen negativen Einfluss auf die Spülleistung in einem automatischen Geschirrspülverfahren ausüben können.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen diese Tensidgranulate eine Korngrößenverteilung zwischen 0,02 und 2,0 und insbesondere zwischen 0,2 und 1,6 mm auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen mindestens 70, besonders bevorzugt 75 und insbesondere 85 Gew.-% der Granulate aus runden Körnern.

Beispiele

[0033] Es wurden mehrere Tensidgranulate hergestellt. Dabei wurden die Korngrößenverteilungen der in den Beispielen verwendeten Granulate mittels Siebanalyse bestimmt:

Siebmaschine: AS 200 control, Fa. Retsch
Analysensiebe nach DIN ISO 3310-1, Fa. Retsch
h = 25 mm; Ø 200 mm
Amplitude: 0,6
Siebzeit: 2 min

[0034] Aus den durch die Siebanalyse erhaltenen Korngrößenverteilungen wurden die Kenngrößen d_m; $d_{63,3}$ und n ermittelt, mit denen die Granulometrie der Beispielgranulate beschrieben wird, wobei die folgende Formel Anwendung findet:

$$d_m = \frac{\sum_{\upsilon=1}^{n} m_\upsilon \overline{d_\upsilon}}{Z}$$

$\overline{d_\nu}$ = mittlerer Korndurchmesser der ν-ten Fraktion
m_ν = Masse einer Kornfraktion
Z = Gesamtmasse aller Kornfraktionen
ν = Kornfraktion
d_m = mittlerer Durchmesser

[0035] Aus der grafischen Auswertung der Korngrößenverteilung mittels eines Rosin, Rammler, Sperling und Bennet-Diagramms (RRSB-Verteilung) folgen

$d_{63,3}$ = d' charakteristische Korngröße
n Gleichmäßigkeitskoeffizient (Exponent n)

[0036] Für den Fall, das der granulometrische Zustand des Haufwerks nicht durch eine RRSB-Verteilung beschrieben werden kann, z.B. bei Mischungen von Haufwerken unterschiedlicher Granulometrie, gelten die oben genannten Parameter auch für Abschnitte der Verteilung, die der RRSB-Verteilung folgen.

[0037] Tensidgranulate mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung wurden in einer Rahmenrezeptur für einen Reiniger für das automatische Geschirrspülen (atomatic dish detergent = ADD) vermischt und für Spülmaschinenversuche zu 25 g eingesetzt, um die Eigenschaften in ADD Anwendungen zu testen.

Rahmenrezeptur:

[0038]

Substanz	Gew.-%
Tensid	Bis zu 4
Natriumsilikat (SKS-6)	7
Na_5-tripolyphosphat	51
TAED (Tetraacetylethylendiamin)	2,5
Natriumcarbonat	27,5
Natriumpercarbonat	8

Testbedingungen:

[0039] Miele Geschirrspüler Typ G 661 SC Programm: 55°C - Universal Plus
Wasser Härte: 16 °dH, Substrate/Maschinenbeladung:

- Glasplatten
- Porzellanplatten
- Polypropylenplatten (PP)
- Melaminplatten
- Styrol-Acrylo-Nitril (SAN) Platten
- Rostfreie Stahlplatten

[0040] Als Testanschmutzung wurde 46,55 g Standard-Anschmutzung (= bezogen auf 1000 g: Mischung aus je 25 g Ketchup, Senf und Bratensauce, 300g Margarine, 150 g Trinkmilch, 15 g Kartoffelstärke, 9 g Eigelb, 3g Benzoesäure, Rest: Wasser) zugegeben.
Nach Beendigung des Spülmaschinenprogramms wurden die Substrate entnommen und mittels digitaler Bildanalyse bezüglich Klarspülleistung "filming" und "spotting" beurteilt. Das Verfahren der digitalen Bildanalyse folgt der Beschreibung der europäischen Patentanmeldung Nr. 04021958.6 (Fa. Cognis).
[0041] Aus den gängigen Substraten werden beispielhaft Glas, Stahl und Plastik sowie Melamin ausgewertet. Dabei werden die erhaltenen Messwerte zum Spotting und Filming in relativen Bedeckungsgraden auf der Oberfläche angegeben. Je höher der Wert ist, umso schlechter die Klarspülleistung.
[0042] Tabelle 1 gibt die erhaltenen Ergebnisse für unterschiedliche Tensidgranulate wieder. Alle Tenside sind jeweils zu 2 % in der Formulierung enthalten:
Es wurden die folgenden Tenside untersucht:

C16/18 40EO Hydroxymischether auf Basis eines mit 40 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol umgesetzten Fettalkohols mit 16 bis 18 C-Atomen (Fa. Cognis)

C18 80 EO C18-Fettalkohol mit 80 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol

C16/18 FA F0 EO Mit 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol umgesetzter Fettalkohol mit 16 bis 18 C-Atomen

C 22 FA 10 EO Mit 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol umgesetzter Fettalkohol mit 16 bis 18 C-Atomen

Alkylglycosid C_{12-16}-Fettalkohol-1,4-glucosid (Fa. Cognis)

[0043] In der folgenden Tabelle 1 werden in den Beispielen 1 bis 5 erfindungsgemäße Granulate mit einem nicht-erfindungsgemäßen Granulat (Beispiel 6) verglichen, welches hergestellt wurde indem auf ein Granulat der Rahmenrezeptur mit dem Tensid in geschmolzener Form beaufschlagt worden ist.
[0044] In Bezug auf Spotting und Filming zeigte dieses Granulat des Beispiels 6 schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften als die erfindungsgemäßen Granulate 1 bis 5.

Tabelle 1

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
1	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 29,8% d ≥ 1,6 mm: 10,6% d_m = 0,71 mm d' = 0,79 mm n = 1,49	Glas:68	Glas:3 Stahl: 0,9 Melamin: 0,8
2	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 99,3% d ≥ 1,6 mm: 0% d_m = 0,13 mm d' = 0,09 mm n = 8,5	Glas:88	Glas:4 Stahl: 1,4 Melamin: 5,7
3	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 0% d ≥ 1,6 mm: 42,1% d_m =1,28 mm d' = 1,32 mm n= 13	Glas:86	Glas:3,8 Stahl: 0,8 Melamin: 4,3
4	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 22,6% d ≥ 1,6 mm: 0% d_m = 0,69 mm d' = 0,80 mm n = 2,0	Glas:99	Glas:4,5 Stahl: 1,2 Melamin: 5,8
5	C16/18 40 EO	d < 0,4 mm: 50,0% d ≥ 1,6 mm: 19,6% d_m = 0,69 mm 1 : 1 Mischung aus Tensidfraktionen 2 und 3	Glas:82	Glas:4,1 Stahl: 1 Melamin: 4,8
6	C16/18 40 EO	Aufgeschmolzen und auf ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 85	Glas:5,2 Melamin: 4,2

[0045] In der Tabelle 2 werden die Ergebnisse für ein erfindungsgemäßes Granulat (Beispiel 7) und ein nicht-erfindungsgemäßes Granulat (Beispiel 6) wiedergebenden. Beispiel 6 gibt ein Granulat wieder, dessen Kennwerte d_m und d' unterhalb der erfindungsgemäßen Grenzen liegt. Wie ersichtlich führt dies zu einem deutlichen Unterschied bei den anwendungstechnischen Eigenschaften der Granulate.

Tabelle 2

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
7	C18 80 EO	d < 0,4 mm: ?% d ≥ 1,6 mm: ?% d_m = 0,16 mm d' = 0,17 mm n = 5,3	Glas: 81	Glas: 5 PP: 11,6 Melamin: 3,5
8	C18 80 EO	d < 0,4 mm: 33,6% d ≥ 1,6 mm: 19,3% d_m = 0,75 mm d' = 0,82 mm n = 1,25	Glas: 17,5	Glas: 3,7 PP: 6,5 Melamin: 0,9

[0046] Die Tabelle 3 gibt die Daten zweier Granulate wieder, wobei als nicht-ionisches Tensid ein Alkyl(oligo)glycosid Verwendung fand. Das Granulat des Beispiels 9 zeigt gute anwendungstechnische Eigenschaften, wohingegen das Granulat im Beispiel 10, welches durch Aufsprühen des APG/Fettalkoholgemisches auf die granulierte Rahmenrezeptur hergestellt worden ist, bei den Anwendungstechnischen Eigenschaften Nachteile offenbart.

Tabelle 3

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
9	Alkylpolyglucosid/ C22 Fettalkohol Gemisch	d < 0,4 mm: 29,9% d ≥ 1,6 mm: 21,4% d_m = 0,79 mm d' = 0,90 mm n = 1,3	Glas: 38	Glas: 3,5 Stahl: 3,9 Melamin: 2,5
10	Alkylpolyglucosid/ C22 Fettalkohol Gemisch	Aufgeschmolzen und auf das ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 85	Glas: 7 Stahl: 5,9 Melamin: 8,3

[0047] In der Tabelle 4 werden die Ergebnisse für ein nicht-erfindungsgemäßes Granulat (Beispiel 11) verglichen mit einem Granulat im Sinne der Erfindung. Wiederum zeigt sich deutlich das die Auswahl einer bestimmten Granulometrie zu besseren anwendungstechnischen Ergebnissen führt.

Tabelle 4

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in % *	Spotting in %
11	C22 FA 10 EO	Aufgeschmolzen und auf das ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 33	Glas: 4,7 PP: 4,9 Melamin: 11,1
12	C22 FA 10 EO	d < 0,4 mm: 1,6% d ≥ 1,6 mm: 43,6% d_m = 1,25 mm d' = 1,40 mm n = 2,79	Glas: 8,3	Glas: 2 PP: 4,5 Melamin: 1,8

[0048] Die Tabelle 5 gibt die Daten für Granulate wieder, die ethoxylierte Fettalkohole enthalten.

Tabelle 5

Beispiel	Tensid	Granulometrie des Tensidgranulats	Filming in %*	Spotting in %
13	C16/18 FA 20 EO	Aufgeschmolzen und auf das ADD-Granulat aufgesprüht	Glas: 75	Glas: 5,1 PP: 5,2 Melamin: 14,5
14	C16/18 FA 20 EO	d < 0,4 mm: 10,8% d ≥ 1,6 mm: 21,0% d_m = 0,94 mm d' = 1,07 mm n = 2,67	Glas: 8	Glas: 3,1 PP:3,0 Melamin:2,0
* Filming ist bei der digitalen Auswertung aufgrund der Messanordnung nur bei Glas möglich				

[0049] Durch die angegebenen Beispiele wird deutlich, dass die durch den Herstellprozess erhaltene Granulatform eine deutlich bessere Klarspülleistung hat, als größere oder kleinere Partikelteilchen.
Das Ergebnis bei der Klarspülleistung deutet außerdem darauf hin, dass keine Schaumprobleme während des Reini-

gungszyklus aufgetreten sind. Eine visuelle Überprüfung 10, 20, 30 und 40 Minuten nach Starten des Reinigungsprogramms zeigte, dass das Schaumniveau zu keiner Zeit die Funktionsleistung der Spülmaschine herabgesetzt hatte.

Patentansprüche

1. Feste, granulare Zusammensetzung, bestehend aus nichtionischen Tensiden, die ausgewählt sind aus mindestens einem Mitglied der Gruppe a) bisd), wobei gilt:

   a) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

   $$R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OM)R^2 \qquad (I)$$

   in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für einen Rest R^2-$CH(OH)CH_2$ steht, wobei R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x für eine Zahl von 40 bis 80 steht, und M für ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen;
   b) Verbindungen der Formel (II)

   $$\mathbf{R^3O[CH_2CH_2O]_y[CH_2CHCH_3O]_zCH_2CH(OH)R^4 \qquad (II)|}$$

   in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, y für eine Zahl von 10 und 35 steht, z Null bedeutet oder eine Zahl von 1 bis 5, mit der Maßgabe, dass wenn $R^3 = R^1$ und gleichzeitig $R^4 = R^2$ ist, dass dann z mindestens 1 sein muss;
   c) ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (III)

   $$R^5\text{-}(OC_2H_4)_z\text{-}OH$$

   in der R^5 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 20 steht;
   d) Alkyl(oligo)glycoside der allgemeinen Formel $R^8O\text{-}[G]_p$ in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht;

   und Mischungen der Verbindungen a) bis d) untereinander, **dadurch gekennzeichnet, dass** die granulare Zusammensetzung nach Siebanalyse mit einem Sieb gemäß DIN ISO 3310-1 eine Korngrößenverteilung aufweisen, wobei die Korngrößenverteilung die graphisch mittels RRSB- Diagramms gemäß DIN 66145 ermittelt wird, die folgenden Kenngrößen erfüllen muss:

   d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm;
   $d_{63,3}$liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm
   und n liegt im Bereich von 1 bis 10.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die drei Kenngrößen die folgenden Bereiche umfassen: d_m liegt im Bereich von 0,5 bis 1,2 mm; $d_{63,3}$ liegt im Bereich von 0,5 bis 1,0 mm und n liegt im Bereich von 1 bis 5.

3. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** sie nichtionische Tenside der Klassen a) und/oder b) enthält.

4. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

5. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Verbesserung der Klarspülleistung von Reinigungsmitteln für das Reinigen harter Oberflächen, insbesondere für Reinigungsmittel für das automatische Geschirrspülen.

Claims

1. A solid granular composition consisting of nonionic surfactants selected from at least one member of the group a) to d) as follows:

   a) compounds of the general formula (I)

   $$R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OM)R^2 \qquad (I)$$

   in which R^1 is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 4 to 22 carbon atoms, or is a radical R^2-$CH(OH)CH_2$ where R^2 is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 16 carbon atoms, x is a number from 40 to 80, and M is a hydrogen atom or a saturated alkyl radical having 1 to 18 carbon atoms;
   b) compounds of the formula (II)

   $$R^3O[CH_2CH_2O]_y[CH_2CHCH_3O]_zCH_2CH(OH)R^4 \qquad (II)$$

   in which R^3 is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 22 carbon atoms, R^4 is a linear or branched alkyl and/or alkenyl radical having 8 to 16 carbon atoms, y is a number from 10 and 35, z is zero or a number from 1 to 5, with the proviso that if $R^3 = R^1$ and at the same time $R^4 = R^2$, then z must be at least 1;
   c) ethoxylated fatty alcohols of the general formula (III)

   $$R^5\text{-}(OC_2H_4)_z\text{-}OH$$

   in which R^5 is linear or branched alkyl and/or alkenyl radicals having 8 to 22 carbon atoms and z is a number from 1 to 20;
   d) alkyl(oligo)glycosides of the general formula $R^8O\text{-}[G]_p$ in which R^8 is an alkyl and/or alkenyl radical having 4 to 22 carbon atoms, G is a sugar radical having 5 or 6 carbon atoms, and p is numbers from 1 to 10;

   and mixtures of the compounds a) to d) with one another, wherein the granular composition according to sieve analysis with a sieve according to DIN ISO 3310-1 has a particle size distribution, where the particle size distribution, which is determined graphically by RRSB diagram according to DIN 66145, must fulfill the following parameters:

   d_m is in the range from 0.5 to 1.5 mm;
   $d_{63\cdot3}$ is in the range from 0.5 to 1.5 mm;
   and n is in the range from 1 to 10.

2. The composition according to claim 1, wherein the three parameters comprise the following ranges: d_m is in the range from 0.5 to 1.2 mm; $d_{63\cdot3}$ is in the range from 0.5 to 1.0 mm; and n is in the range from 1 to 5.

3. The composition according to claims 1 to 2, wherein it comprises nonionic surfactants of classes a) and/or b).

4. The use of a composition according to claims 1 to 3 for producing solid laundry detergents and cleaning products.

5. The use of a composition according to claims 1 to 3 for improving the rinse-clear performance of cleaning products for cleaning hard surfaces, especially for cleaning products for automatic dishwashing.

Revendications

1. Composition granulaire solide, constituée par des tensioactifs non ioniques, qui sont choisis parmi au moins un élément des groupes a) à d) :

   a) les composés de formule générale (I)

   $$R^1O[CH_2CH_2O]_xCH_2CH(OM)R^2 \qquad (I)$$

   dans laquelle R^1 signifie un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié de 4 à 22 atomes de carbone, ou représente un radical R^2-$CH(OH)CH_2$, R^2 représentant un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié de 8

à 16 atomes de carbone, x représente un nombre de 40 à 80, et M représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle saturé de 1 à 18 atomes de carbone ;
b) les composés de formule (II)

$$R^3O[CH_2CH_2O]_y[CH_2CHCH_3O]_zCH_2CH\ (OH)\ R^4 \qquad (II)$$

dans laquelle R^3 représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié de 8 à 22 atomes de carbone, R^4 représente un radical alkyle et/ou alcényle linéaire ou ramifié de 8 à 16 atomes de carbone, y représente un nombre de 10 et 35, z signifie zéro ou un nombre de 1 à 5, à condition que lorsque $R^3 = R^1$ et simultanément $R^4 = R^2$, alors z doit valoir au moins 1 ;
c) les alcools gras éthoxylés de formule générale (III)

$$R^5\text{-}(OC_2H_4)_z\text{-}OH$$

dans laquelle R^5 représente des radicaux alkyle et/ou alcényle linéaires ou ramifiés de 8 à 22 atomes de carbone, et z représente un nombre de 1 à 20 ;
d) les alkyl(oligo)glycosides de formule générale $R^8O\text{-}[G]_p$ dans laquelle R^8 représente un radical alkyle et/ou alcényle de 4 à 22 atomes de carbone, G représente un radical de sucre à 5 ou 6 atomes de carbone, et p représente des nombres de 1 à 10 ;

et des mélanges des composés a) à d) les uns avec les autres, **caractérisée en ce que** la composition granulaire présente après analyse de granulométrie avec un tamis selon DIN ISO 3310-1 une distribution des tailles de particules, la distribution des tailles de particules, qui est déterminée graphiquement au moyen du diagramme RRSB selon DIN 66145, devant satisfaire les caractéristiques suivantes :

d_m se situe dans la plage allant de 0,5 à 1,5 mm ;
$d_{63,3}$ se situe dans la plage allant de 0,5 à 1,5 mm et n se situe dans la plage allant de 1 à 10.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les trois caractéristiques présentent les plages suivantes : d_m se situe dans la plage allant de 0,5 à 1,2 mm, $d_{63,3}$ se situe dans la plage allant de 0,5 à 1,0 mm et n se situe dans la plage allant de 1 à 5.

3. Composition selon les revendications 1 et 2, **caractérisée en ce qu'**elle contient des tensioactifs non ioniques des classes a) et/ou b).

4. Utilisation de compositions selon les revendications 1 à 3 pour la fabrication de détergents et d'agents de lavage solides.

5. Utilisation de compositions selon les revendications 1 à 3 pour améliorer la puissance de rinçage de détergents pour le nettoyage de surfaces dures, notamment de détergents pour le lavage de la vaisselle en machine.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0249163 A2 **[0002]**
- EP 1279725 A2 **[0002]**
- EP 816485 A1 **[0002]**
- DE 10015289 A1 **[0002]**
- DE 4127323 A1 **[0002]**
- DE 19738866 **[0011]**
- EP 04021958 A **[0040]**